PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-212601

(43)Date of publication of application: 31.07.2002

(51)Int.Cl.

B22F 1/00 B₂₂F 9/04 C22F 1/02 HO1M 4/38 // C22C 1/00 C22F 1/00

(21)Application number : 2001-006833

(71)Applicant: MITSUI MINING & SMELTING CO LTD

(22)Date of filing:

15.01.2001

(72)Inventor: SAKAGUCHI YOSHIKI YASUDA KIYOTAKA

(54) METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN OCCLUSION ALLOY (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a hydrogen occlusion alloy which has homogeneous structure and characteristics.

SOLUTION: A nickel-based hydrogen occlusion alloy raw material is melted, and the obtained molten metal is flowed into a mold, and is rapidly cooled. The obtained alloy is pulverized into alloy powder, and the alloy powder is classified. The classified alloy powder is heat-treated at 1,000 to 1,200° C in an inert gas atmosphere. By the classification of the alloy powder, the diffusion of the atoms is limited within a fixed range, and also, by performing the heat treatment at the high temperature, the atoms are actively moved in a limited volume, and, even if a segregation phase is present, the segregation phase is recomposed into a more stable crystal structure. In this way, a homogeneous alloy structure free from segregation phases can be obtained.





LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-212601 (P2002-212601A)

(43)公開日 平成14年7月31日(2002.7.31)

(51) Int.Cl. ⁷		識別記号	FΙ					テーマ コード(参考)
B 2 2 F	1/00		B 2 2 F	1/00			.Ç	4 K O 1 7
	9/04			9/04			С	4K018
C 2 2 F	1/02		C 2 2 F	1/02				5 H O 5 O
	4/38		H 0 1 M	4/38			Α	
// C22C	1/00		C 2 2 C	1/00			N	
		審査請求	未請求 請求	項の数5	OL	(全	8 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号		特願2001-6833(P2001-6833)	(71) 出願人					
(22)出願日		平成13年1月15日(2001.1.15)	(72)発明者 (72)発明者 (72)発明者	東京口島株田島株田島株	竹原市场会社電腦 行原市场会社電腦	大崎 1	丁目11 - 5 - 研究所	 三井金属鉱内 三井金属鉱
				弁理士	森光	艺	<i>(5</i> 1-3≠	名)

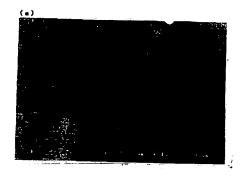
最終頁に続く

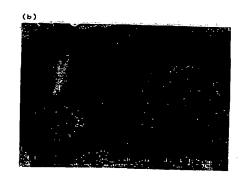
(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金の製造方法

(57)【要約】

【課題】 従来の種々提案されている水素吸蔵合金では、組織又は特性の均質化が殆ど意識されていない。従来の合金の不均質な特性は耐腐食性の劣化及び寿命の短縮化を招いている。本発明は均質な組織及び特性を有する水素吸蔵合金の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 ニッケル系水素吸蔵合金原料を溶解し、得られた溶湯を鋳型に流し込んで急冷し、得られた合金を粉砕して合金粉末とし、該合金粉末を分級し、分級した合金粉末を不活性ガス雰囲気中、1000~1200℃の温度で熱処理する。合金粉末の分級により、原子拡散を一定範囲内に制限し、かつ熱処理を高温で行うことにより限られた体積内で原子を活発に運動させ、偏析相が存在してもこの偏析相をより安定な結晶構造に円滑に組み替え、これにより偏析相のない均質な合金組織が得られる。





(2)

特開2002-212601

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素吸蔵合金原料を溶解し鋳造して得られた合金を粉砕して合金粉末とし、該合金粉末を分級し、分級した合金粉末を不活性ガス雰囲気中、1000~1200℃の温度で熱処理することを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項2】 熱処理温度が1040~1100℃である請求項1に記載の水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項3】 合金粉末の分級を500 μ m以下の粒度で 行うようにした請求項1 又は2 に記載の水素吸蔵合金の 10 製造方法。

【請求項4】 合金粉末の分級を50~300 μ mの粒度で 行うようにした請求項3に記載の水素吸蔵合金の製造方 法。

【請求項5】 水素吸蔵合金原料の溶湯を鋳型に流し込んで急冷し、得られた合金を粉砕して合金粉末とするようにした請求項1から4のいずれかに記載の水素吸蔵合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、水素吸蔵合金の製造方法に関し、より詳細には特性のばらつきが殆どない 高出力及び高耐久性の水素吸蔵合金の製造方法に関す る。

[0002]

【従来の技術】現在電気自動車に搭載されているMH(Metal Hydride)としては、例えばMmAla3 Mna4 Coa5 Ni35 で、Al、Mn、Co及びNiの合計モル数とMmのモル数の比(以下この比をABxと称する)が5.00であるもの等がある(Mmはミッシュメタル)。又ニッケルーカドミウム蓄電池に代わる高容量アルカリ蓄電池として、水素吸蔵合金を負極に用いたニッケルー水素蓄電池(二次電池)が注目されている。この水素吸蔵合金は、現在では希土類系金属の混合物であるMmと、Ni、Al、Mn及びCoの5元素の水素吸蔵合金が汎用されている。

【0003】このMm-Ni-Mn-Al-Co合金はLa系合金と比較べて、比較的安価な材料で負極を構成でき、サイクル寿命が長く、過充電時の発生ガスによる内圧上昇が少ない密閉型ニッケル水素蓄電池を得ることができ、電極材料として広く用いられている。現在水素吸蔵合金の製造には鋳型鋳造法が汎用され、鋳造された合金塊(インゴット)はアルゴン等の不活性ガス雰囲気中で熱処理され、熱処理された合金は所定の粒度に粉砕される。この行程を踏む理由は、鋳造時の組織の乱れを熱処理によって均質化するためであり、合金塊のまま熱処理するのは、熱処理時の酸化を極力防ぐためである。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】しかしながらこのよう にして得られた水素吸蔵合金は、組織及び結晶構造が部 50 位によって異なり、この合金をニッケル系二次電池の電極物質として使用すると特性ばらつきの要因となる。その理由は次の通りである。前述した鋳型鋳造法により得られるインゴットをアルゴン雰囲気中で熱処理した後に所定の粒度に粉砕する従来の標準的な方法では、急冷が効いた部位では組織が均質になるが、徐冷部では均質な組織が得られず、偏析相が残存する。これは徐冷部ではマンガン富化の偏析相が微細な相にならず大きな相として局在しているためで、熱処理を行っても均質になるために十分な原子拡散が起こらないからである。

【0005】図3a及び3bは、熱処理後に粉砕を行う 従来法により得られた水素吸蔵合金(Mm(La20%) A 1 0.3 M n 0.5 C o 0.3 N i 4.20 A B 5.30 (MmはL a、Ce、Nd、Prの希土類金属の混合物であるミッ シュメタル)の粒子を示す1000倍の電子顕微鏡写真で同 じ水素吸蔵合金の異なった個所の粒子構造を示し、図4 a及び4bは、図3の水素吸蔵合金の表面状態を示す30 00倍の電子顕微鏡写真で同じ水素吸蔵合金の異なった個 所の表面構造を示している。図3a及び3bから、得ら 20 れた合金の各粒子(母粒子)には鋭利に尖った部分が存在 し、この鋭利部分は表面エネルギーが高く、電解液中で は優先的に腐食が進行すると考えられる。それに加え母 粒子表面には、粒径が1μm以下の非常に微細で鋭利に 尖った部分を有する微細粒子が存在し、この鋭利部が同 様にして腐食を加速すると考えられている。

【0006】更に図4a及び4bから合金の母粒子に微細粒子が単に付着していて結合力が弱く該微細粒子が離脱し易くなっていることが分かる。この方法とは別に、鋳型鋳造法による水素吸蔵合金の製造方法として、水素吸蔵合金溶湯を不活性ガス雰囲気で急冷し、得られる合金を粉砕し、更に粉砕された合金を400℃前後で熱処理する方法が提案されている(特開2000−182613公報)。この方法における熱処理は、分級された合金粉末を単独で又は希土類酸化物等とともに加熱して乾式での表面改質を行うとするものである。

【0007】次に従来の鋳型鋳造法で得られるインゴットの外観を図5の拡大模式図に示す。図6aは図5の柱状晶の熱処理前の組織を示す200倍の電子顕微鏡写真、図6bは図5の柱状晶の熱処理後の組織を示す200倍の電子顕微鏡写真、図7aは図5の等軸晶の熱処理前の組織を示す200倍の電子顕微鏡写真、図7bは図5の等軸晶の熱処理後の組織を示す200倍の電子顕微鏡写真である。特開2000-234133の開示のように、同組成であれば適切な結晶構造、即ち適切な c 軸長を有する結晶構造の合金の寿命特性は良好となる。この結晶構造の出来は鋳造された合金の組織によって大きく左右される。例を上げると、図5のインゴット1では、外側の冷却面2から内方に向けてチル状晶3ー柱状晶4ー等軸晶5の順に対称に配列されている。柱状晶4の組織は図6aに見られるように50μm以下のマンガン濃度が低いマンガン富化

特開2002-212601

相(偏析相)が微細に分布しており、このような組織は 最適な熱処理を施すと図6 bに示す通り組織が均質化 し、結晶構造も一様になり、好適で望ましい c 軸長を有 する結晶構造が得られる。しかし前記等軸晶5の部位で は図7 a に示す通り、粒度が50~200 μ mの大きくかつ マンガン濃度の高いマンガン富化相が分散しており、い かなる熱処理条件(温度及び時間)でもマンガン富化相 が消失せず(図7b)、残存する主相の結晶構造におい ても好適な結晶構造が得られない。そしてこのような組 織及び結晶構造を有する合金を各種用途に使用しても微 10 粉化が激しく、又腐食特性が悪く、寿命が長くならな

【0008】このような従来技術の欠点を解消するため に、例えば特開平9-147903号公報では、ロール法によ り水素吸蔵合金の薄膜を作製し熱処理を施して均質な組 織を有する合金を製造することが開示されている。ロー ル法は急冷速度が非常に速いためマンガン富化の偏析相 が非常に細かく分散しており、熱処理によって容易に均 質化し好適な結晶構造を得ることができる。しかしロー ル法は生産性が悪くコスト高となるため、量産が可能な 鋳造法で均質な結晶構造を有する水素吸蔵合金は得られ ていない。又酸化防止膜を予め形成した水素吸蔵合金に 熱処理(1000℃、8時間)を施して合金組織の均質化を 図る技術が提案されている(特開平9-143646号公 報)。ここでいう均質化とは、熱処理前よりは均質化さ れているといった意味で、通常の熱処理の域を出るもの ではなく、少なからず偏析相が残存する不適切な結晶構 造が得られ、従って合金組織は厳密な意味では均質でな く、特性のばらつきが生じている。従って本発明は、合 金組織及び結晶合金の各部位における特性ばらつきを最 小にすることで品質の安定性を向上させ長寿命化を達成 できる水素吸蔵合金の製造方法を提供することを目的と する。

[0009]

【課題を解決するための手段】本発明は、水素吸蔵合金 原料を溶解し鋳造して得られた合金を粉砕して合金粉末 とし、該合金粉末を分級し、分級した合金粉末を不活性 ガス雰囲気中、1000~1200℃の温度で熱処理することを 特徴とする水素吸蔵合金の製造方法である。この水素吸 蔵合金、好ましくはニッケル系水素吸蔵合金は二次電池 40 として有効に使用できる。

【0010】以下本発明を詳細に説明する。前述した通 り、鋳造法による合金製造の分野では、熱処理を最適化 することによって均質化を図ることが提案されている が、実際には局部的に少なからず偏析相が残存し、又好 適な結晶構造が得られず、偏析相の発生を回避し又は発 生した偏析相を除去しようという発想がない。例えば前 述の特開2000-182613公報に記載の水素吸蔵合金では、 表面改質による改善であって、合金組織及び結晶構造に

金を分級し、換言すると合金粉末の粒径を制御すること により、原子拡散を一定範囲内に制限し、かつ熱処理を 高温で行うことにより偏析相が存在してもこの偏析相が 消失するという知見が得られ、本発明に至った。又本発 明の水素吸蔵合金では、サブミクロン以下の微粉が大粒 径の合金と焼結し、更には突起部が消失するため粒子形 状も丸みを帯び、腐食耐性も著しく向上する。

【0011】本発明における水素吸蔵合金の製造は、鋳 型鋳造法を使用し、この鋳造法は、単ロール法やアトマ イズ法も含む広い概念である。又対象とする水素吸蔵合 金は、鋳型鋳造法等で製造される合金であれば特に限定 されないが、ニッケルとミッシュメタルを主成分として 含有するニッケル系水素吸蔵合金であることが望まし い。水素吸蔵合金用として使用されるミッシュメタル は、主成分であるLaと微小成分であるCe、Nd及び Pr等を含有している。ミッシュメタル以外の含有金属 は、例えばミッシュメタル1モルに対して、A10.25~ 0.35モル、Mn0.35~0.45モル、Co0.2~0.4モル及び N i 4.1~4.4モルである。耐久性を向上させるために、 ミッシュメタル以外の金属とミッシュメタルのモル比の 割合(ABx)を高くすると、PCT(pressure compo sition temperature) 容量、水素平衡圧等の他特性を損 なうことがあるが、Mm主成分であるLa含有率を適正 とすると、他特性を損なうことなく、耐久性を向上させ る。良好な特性が得られる A B x の x の範囲は5.20~5. 40であり、より好ましくは5.26~5.40である。

【0012】本発明では、水素吸蔵合金の各原料を溶解 し、得られた溶湯を鋳型に流し込んで急冷し、得られた 合金を粉砕して合金粉末とする。次いで該合金粉末を分 級し、分級した合金粉末を不活性ガス雰囲気中、1000~ 1200℃の温度で熱処理することにより前述した通り、分 級された粉末内での原子拡散の行程を一定範囲内に維持 しかつ熱処理温度をより高温で行うことにより、原子拡 散を促進して均質な特性が円滑に得られるようにしてい る。分級は500μm以下の粒度例えば5~500μmで行う ようにすることが好ましく、50~300μmとすることが より好ましい。分級後の熱処理は従来の熱処理つまり10 00℃以下より高い温度で行い、原子拡散を促進すること により、従来技術では達成し得なかった偏析相の消滅に よる特性の均質化を行う。従って本発明における熱処理 温度の下限は1000℃とする。又上限は1200℃とし、この 温度を超える温度で熱処理を行っても1200℃以下の熱処 理の場合を超える顕著な効果は得られない。より好まし い熱処理温度は1040~1100℃であり、最も好ましい熱処 理温度は1060℃前後である。このようにして得られる水 素吸蔵合金は、微粉化残存率、サイクル寿命及び耐腐食 性が優れている。従って本発明方法により得られた水素 吸蔵合金は電気自動車用等の種々の用途に使用される が、特にニッケル一水素蓄電池(二次電池)の負極用と ついては改善されていない。これに対し、熱処理前の合 50 して有効に使用され、均質な特性を有するため、サイク

(4)

特開2002-212601

ル寿命が長く、過充電時の発生ガスによる内圧上昇が少

ない密閉型ニッケル水素蓄電池を得ることができる。

[0013]

【発明の実施の形態】本発明に係わる水素吸蔵合金の製造に関する実施例及び比較例を記載するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお本実施例及び比較例で各技術用語は次の意味で使用される。

<平衡圧>PCT曲線において、水素吸蔵量(H/M)が0.5となる(金属1原子に対して吸蔵される水素原子が0.5となる)点の水素圧。

【0014】<微粉化残存率> $MH粉末を各実施例で示した粒度で分級し平均粒径(<math>D_{50}$)が約 $45 \mu m$ (実施例 1)、約 $45 \mu m$ (実施例 2)及び約 $15 \mu m$ (実施例 3)となるように調整し、この粉末をPCH装置にて水素脱着を10回繰り返した後、回収して再び平均粒径(D_{50})を使用して次式から算出される値。

(微粉化残存率) = D_{50} (10サイクル後) $/D_{50}$ (10サイクル前) \times 100

<腐食耐性>前記平均粒径のMH粉末にPCT装置を使 20 用して水素を吸蔵させた後、31重量%のKOH溶液中に浸漬させ、80℃で4時間放置して腐食させた。その後、KOH溶液及び腐食析出物を塩酸にて溶解し、ICP分析を行って、La、Ce、Al、Mn、Ni及びCoを定量することにより腐食を評価した。この値が小さいほど長寿命である。各実施例では、比較例の腐食耐性を100とし相対値で示した。

【0015】実施例1~3

Mm (La 20%) A la3 Mna5 Coa3 Ni420 A B 5.30 (MmはLa、Ce、Nd、Prの希土類金属の混 30 合物であるミッシュメタル) の組成の水素吸蔵合金が得られるように、各原料を秤量及び混合し、その混合物をルツボに入れて高周波溶解炉に固定し、10⁴~10⁵ Torrまで減圧にした後、アルゴンガス雰囲気中で加熱溶解し、水冷式銅鋳型に流し込み、1350℃(鋳湯温度1250℃)で鋳造を行い合金を得た。このようにして製造した計3個の合金を、それぞれ等軸晶部、柱状晶部を切り出

して粉砕し、粒度が $53\sim500~\mu$ mの粉末(実施例 1)、 粒度が $20\sim53~\mu$ mの粉末(実施例 2)及び粒度が $20~\mu$ m 未満の粉末(実施例 3)を調製した。次いで各粉末をア ルゴン雰囲気中、1060 $\mathbb C$ で 3 時間熱処理を行った。得ら れた粉末の a 軸、 c 軸及び格子体積は表 1 に示す通りで あった。

【0016】更に各粉末の平衡圧(MPa)、微粉化残存 率(%)及び腐食耐性(相対値)を前述の通り測定した (実施例3の微粉化残存率及び腐食耐性を除く)。その 10 結果を表1に示した。図1a及び1bは、熱処理後の実 施例2の粒子を示す1000倍の電子顕微鏡写真で同じ水素 吸蔵合金の異なった個所の粒子構造を示し、図2a及び 2 b は、図 1 の水素吸蔵合金の表面状態を示す3000倍の 電子顕微鏡写真で同じ水素吸蔵合金の異なった個所の表 面構造を示している。図1及び図2を図3及び図4と比 較して分かるように、実施例2の熱処理後の水素吸蔵合 金では微細粒子が母粒子に強固に付着し(焼結され)、か つ母粒子及び母粒子に焼結した微細粒子とも全体的に丸 みを帯び、角張った部位が少なかった。これらは実施例 2の水素吸蔵合金の表面エネルギーが小さいことを示 し、表面エネルギーが小さい程、電解液中での腐食が抑 制できる。

【0017】比較例1

実施例と同じ鋳造法により合金を調製した。この合金を1060℃で3時間熱処理を行った後、粒度が20~53μmとなるように粉砕して粉末とした。得られた粉末のa軸、c軸及び格子体積は表1に示す通りであった。更に各粉末の平衡圧、微粉化残存率及び腐食耐性を前述の通り測定した。その結果を表1に示した。

【0018】比較例2

実施例2の粉砕後の熱処理温度を900℃としたこと以外は実施例2と同様にして粉末を調製した。得られた粉末のa軸、c軸及び格子体積は表1に示す通りであった。 更に各粉末の平衡圧、微粉化残存率及び腐食耐性を前述の通り測定した。その結果を表1に示した。

[0019]

【表1】

5

(5)

特開2002-212601

		a軸 (A)	c軸 (A)	格子体積 (A))	平衡圧 (MPa)	微粉化残存 率(%)	廃食 特性
実施 例 i	等軸晶部	5.007	4.059	88. 12	0.070	95	75
	柱状晶部	5. 006	4. 069	88. 26	0.075	97	70
実施 例 2	等軸晶部	5. 001	4. 063	88. 01	0.120	97	65
	柱状晶部	5. 003	4.069	88. 20	0.110	99	60
実施 例 3	等軸晶部	4. 995	4 . 06 9	87. 91	0. 200	100	50
	柱状晶部	4. 991	4.072	87. 86	0. 240	100	45
比較 例 I	等軸晶部	5.010	4. 055	88. 17	0. 070	85	100
	柱状晶部	5.007	4.067	88. 32	0. 075	93	80
比較例 2	等軸晶部	5. 015	4. 052	88. 25	0.060	80	130
,, .	柱状晶部	5. 013	4.054	88. 23	0.060	85	120

【0020】表1から、比較例1及び比較例2と比較し て各実施例では粒度が細かい程a軸が縮み、c軸が伸び て格子体積が小さくなる傾向があった。これは粒度が細 かい程粒子内の原子拡散が活発化し、望ましい c 軸長を 有する均質な結晶構造を形成することを示唆している。 つまり実施例の組成では、a軸は5.008 Å以下、c軸が 4.058Å以下の結晶構造の場合、良好でばらつきのない 寿命特性が得られる。この結晶構造の形成は他特性にも 反映されて、平衡圧の上昇、微粉化残存率の向上及び腐 食耐性の抑制として現れ、これらは望ましいc軸長を有 する結晶構造の特性と合致している。比較例の場合は、 柱状晶は上記条件を満たすが等軸晶は満たさず、微粉化 残存率や腐食耐性が好適でなくなり、かつ特性ばらつき の原因となる。

7

[0021]

【発明の効果】本発明は、水素吸蔵合金原料を溶解し鋳 30 造して得られた合金を粉砕して合金粉末とし、該合金粉 末を分級し、分級した合金粉末を不活性ガス雰囲気中、 1000~1200℃の温度で熱処理することを特徴とする水素 吸蔵合金の製造方法(請求項1)である。本発明方法で は、合金粉末を分級して原子拡散における原子の行程を 限定することにより無制限な拡散を抑止し、かつ熱処理 温度を高くすることにより前記範囲内での原子拡散を促 進して、好適な結晶構造の水素吸蔵合金が得られる。熱 処理は1000~1200℃の温度で行い、より好ましくは1040 ~1100℃で熱処理を行う(請求項2)。合金粉末の分級 40 は500μm以下の粒度で行うことが好ましく(請求項 3)、50~300 µ mの粒度で行うと(請求項4)原子拡

散の行程が更に限定されて特性の均質化が達成できるた め、より好ましい。本発明の分級前の水素吸蔵合金粉末 は、水素吸蔵合金原料の溶湯を鋳型に流し込んで急冷 し、得られた合金を粉砕して鋳型鋳造法により製造する ことが望ましい(請求項5)。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1a及び1bは、熱処理後の実施例2の粒子 を示す1000倍の電子顕微鏡写真で同じ水素吸蔵合金の異 なった個所の粒子構造を示している。

【図2】図2a及び2bは、図1の水素吸蔵合金の表面 状態示す3000倍の電子顕微鏡写真で同じ水素吸蔵合金の 異なった個所の表面構造を示している。

【図3】図3a及び3bは、熱処理後に粉砕を行う従来 法により得られた水素吸蔵合金の粒子を示す1000倍の電 子顕微鏡写真で同じ水素吸蔵合金の異なった個所の粒子 構造を示している。

【図4】図4a及び4bは、図3の水素吸蔵合金の表面 状態示す3000倍の電子顕微鏡写真で同じ水素吸蔵合金の 異なった個所の表面構造を示している。

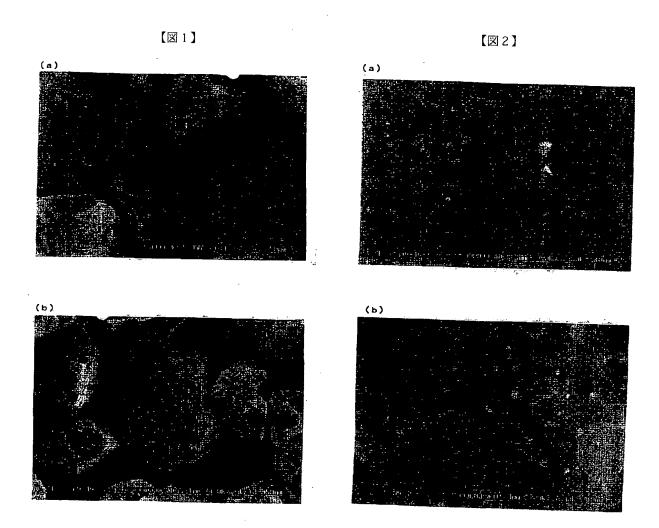
【図5】従来の鋳型鋳造法で得られるインゴットの外観 を示す拡大模式図。

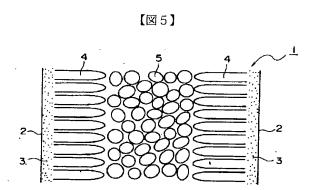
【図6】図6aは図5の柱状晶の熱処理前の組織を示す 200倍の電子顕微鏡写真、図6 b は図5の柱状晶の熱処 理後の組織を示す200倍の電子顕微鏡写真。

【図7】図7aは図5の等軸晶の熱処理前の組織を示す 200倍の電子顕微鏡写真、図7bは図5の等軸晶の熱処 理後の組織を示す200倍の電子顕微鏡写真。

(6)

特開2002-212601

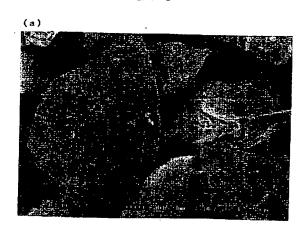




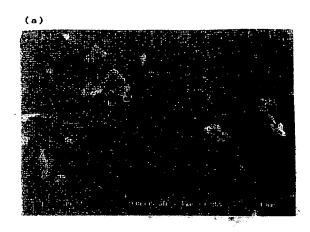
(7)

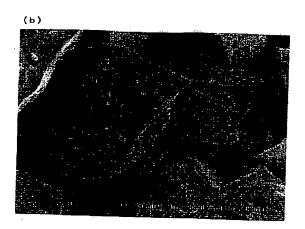
特開2002-212601

【図3】



【図4】



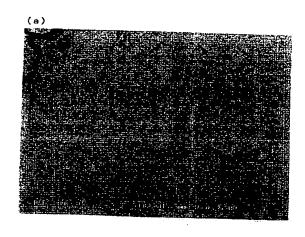




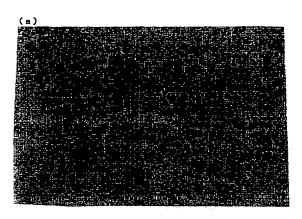
(8)

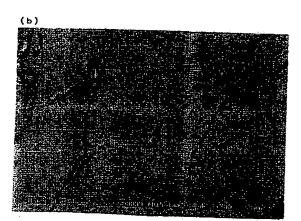
特開2002-212601

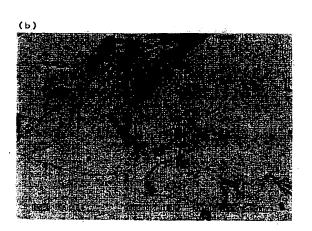
【図6】



【図7】







フロ	1/	レペー	_ <i>></i> 20 0	生主

(51) Int. Cl. ⁷		識別記号
C 2 2 F	1/00	6 2 1
		6 4 1
		6 8 1
		682
		687
		691

FΙ			テーマコード(参考)
C 2 2 F	1/00	621	
		6 4 1 Z	
		681	
		682	
		687	
		691R	

F ターム(参考) 4K017 AA04 BA03 BB01 BB07 BB12 DA09 EA03 4K018 AA01 AA08 BA04 BB04 BC01 BD07 KA38 5H050 AA03 AA07 BA14 CA03 CB16 CB17 FA17 GA02 GA05 GA27 HA05 HA14